

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de Nancy

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Roger MARI

Ingénieur E. N. S. I. C.

Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Nancy

1^{re} THÈSE — ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA VITESSE
ET DU MECANISME D'OXYDATION LENTE DU METHANE.

FIGURES

Soutenues le 22 Octobre 1960, devant la Commission d'Examen

Président M. E. URION

Examineurs { M. J. BARRIOL
M. M. NICLAUSE
M. M. BONVALET

UDART & CLÉMENT

Relieurs

11, Rue Sainte-Anne

NANCY

F I G U R E S

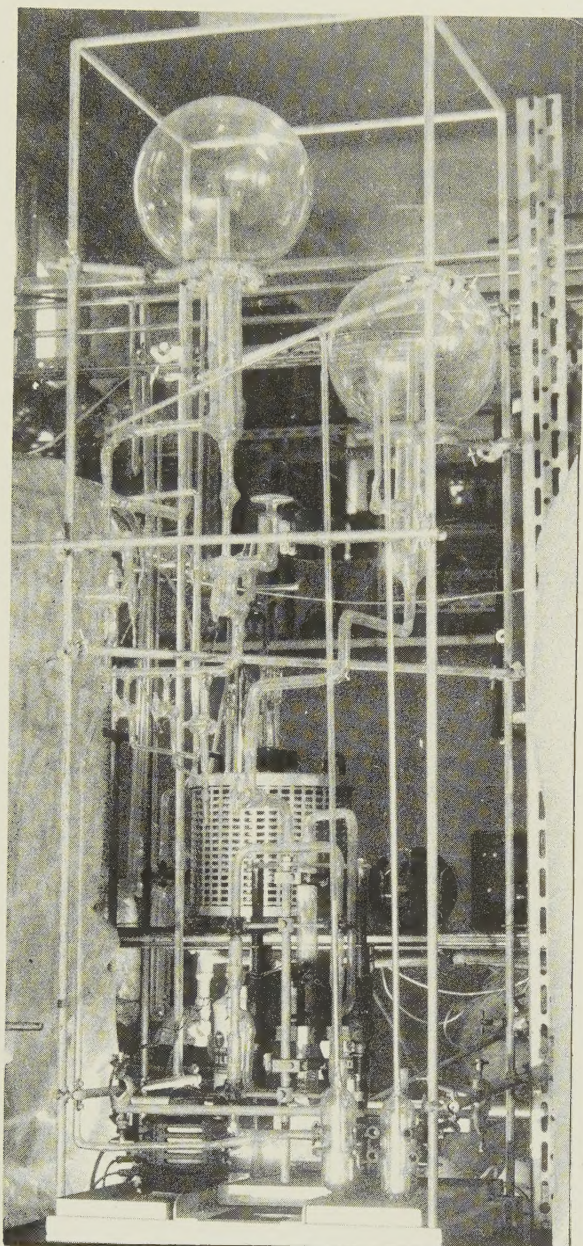
de la

T H E S E

présentée par R. MARI

*
* *
*

"ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA VITESSE ET DU
MECANISME D'OXYDATION LENTE DU METHANE VERS 450 - 500° C"



UNITE DE MELANGE DES GAZ



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Fig. 1

Courbe type $\Delta p(t)$ pour l'oxydation lente du méthane

Définition de $w_{\max}$ et t_0

Fig. 2

Courbe type $w(t)$

- a) w augmente exponentiellement ; $g < a$
- b) w tend vers une limite ; $g > a$
- c) courbe expérimentale

Fig. 3

Effet de l'addition de diverses quantités de formaldéhyde sur les courbes $\Delta p(t)$

- | | | |
|-----------------------|---|---|
| courbes
théoriques | { | 0 : témoin |
| | | 1 : addition d'une concentration de HCHO
inférieure à $(\text{HCHO})_{\max}$ |
| | | 2 : addition de $(\text{HCHO})_{\max}$ |
| | | 3 : addition de (HCHO) supérieure à $(\text{HCHO})_{\max}$ |
| | 4 : addition de (HCHO) de l'ordre de $(\text{HCHO})_{\max}$ | |
| | | <u>Courbe expérimentale</u> |

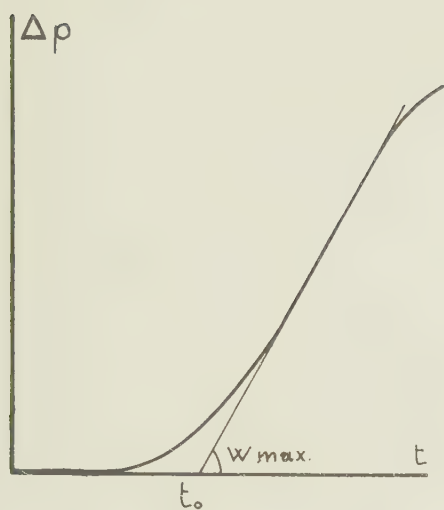


FIG. 1

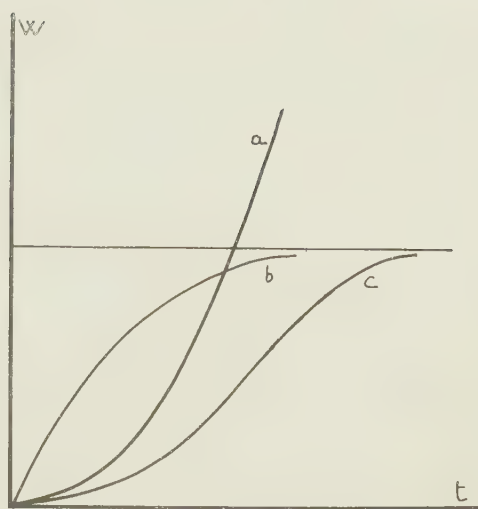


FIG. 2

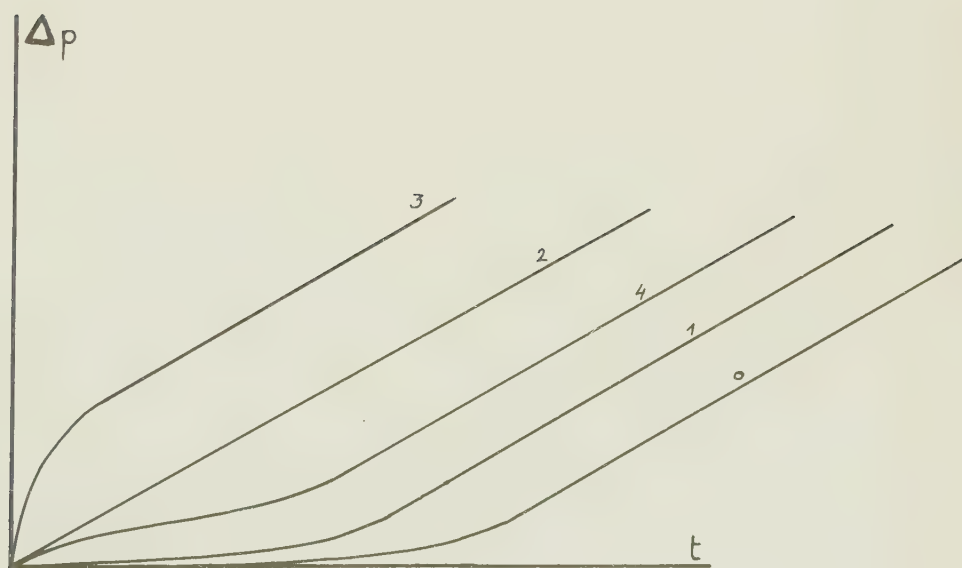


FIG. 3

Fig. 4

Accident des courbes $\Delta p(t)$, d'après nos résultats expérimentaux

Conditions : 400 mm Hg
 $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$
500 °C
addition de 0,6 mm HCHO
 $S/V = 2,4 \text{ cm}^{-1}$
pyrex

en abscisses : temps en minutes
en ordonnées : Δp en mm de phtalate de butyle

Fig. 5

Forme des courbes $\Delta p(t)$ d'après Vanpee (3) (fig. 8)

- 1 : témoin (146 mm CH_4 + 73 mm O_2)
- 2 : 151 mm CH_4 + 2,9 mm HCHO + 75 mm O_2

Conditions : 525 °C
quartz
diamètre 4,6 cm

en abscisses : temps en secondes
en ordonnées : Δp en mm Hg

Fig. 6

Phénomène de "catalyse mutuelle"

- 1 : oxydation de CH_4 (témoin)
- 2 : oxydation de HCHO sans méthane
- 3 : oxydation de la même quantité de CH_4 qu'en 1
en présence de la même quantité de HCHO qu'en 2

La vitesse initiale en 3 est plus grande que la vitesse initiale en 2 et à fortiori qu'en 1 : le formaldéhyde catalyse l'oxydation du méthane et inversement.

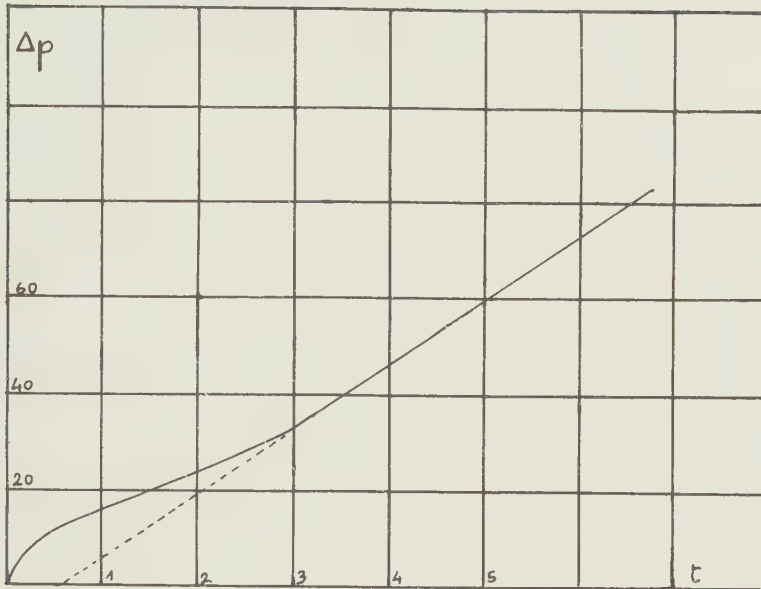


FIG. 4

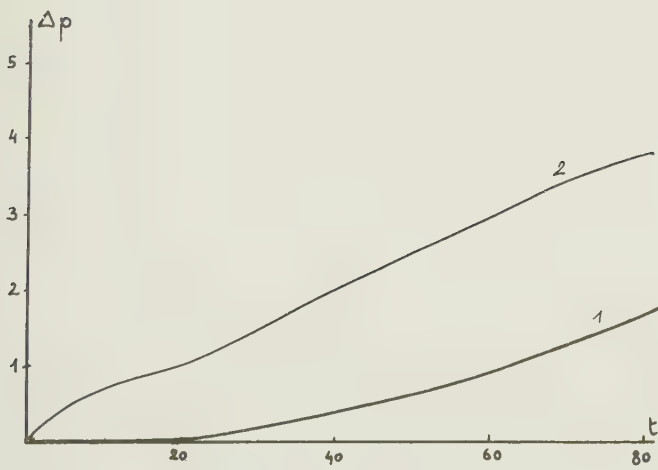


FIG. 5

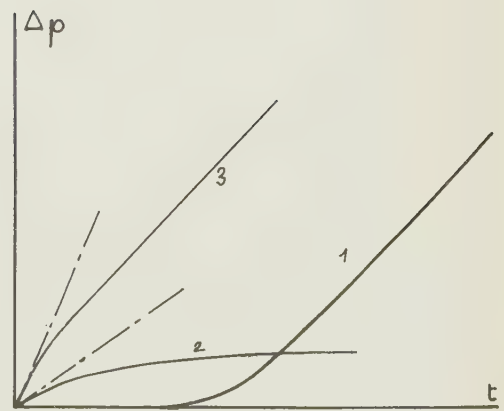


FIG. 6

Fig. 7

Effets de la modification par l'eau des parois du réacteur

- 1 : témoin
- 2 : traitement à l'eau et dégazage à 500 ° C
- 3 : traitement à l'eau (v. p II - 15)

Conditions : $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$

400 mm Hg

450 ° C

pyrex ; $S/V = 0,8 \text{ cm}^{-1}$

en abscisses : temps en minutes

en ordonnées : Δp en mm phtalate de butyle

Fig. 8

Influence du temps de pompage sur le traitement à l'eau des parois du réacteur

- 0 : témoin
- 1 : 1 heure de pompage
- 2 : 48 heures de pompage

Conditions : $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$

400 mm Hg

500 ° C

pyrex ; $S/V = 2,4 \text{ cm}^{-1}$

temps de séjour de 15 mm Hg de H_2O : 1 nuit

en abscisses : temps en minutes

en ordonnées : Δp en mm phtalate de butyle

Fig. 9

Effets d'une variation du temps de séjour de l'eau

- 1 : témoin
- 2 : 5 minutes
- 3 : 30 minutes
- 4 : 20 heures

Conditions : $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$

400 mm Hg

450 ° C

pyrex ; $S/V = 0,8 \text{ cm}^{-1}$

temps de pompage : 2 heures

en abscisses : temps en minutes

en ordonnées : Δp en mm phtalate de butyle

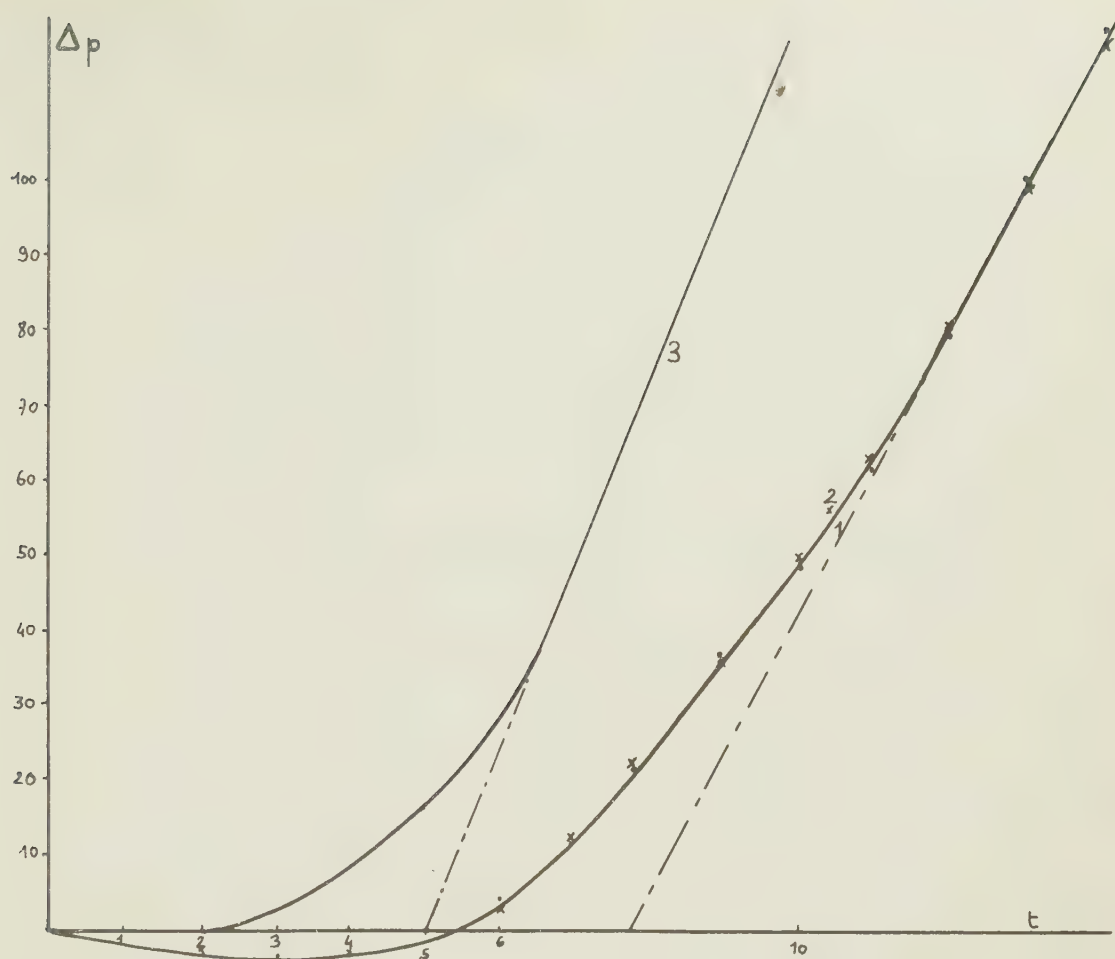


FIG. 7

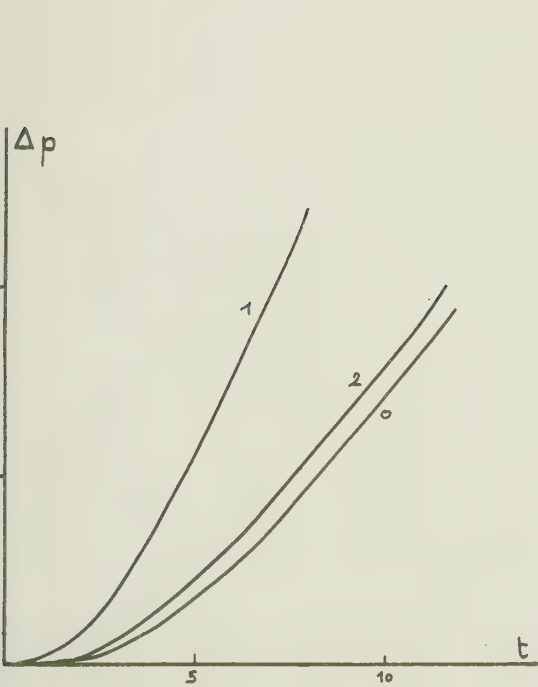


FIG. 8

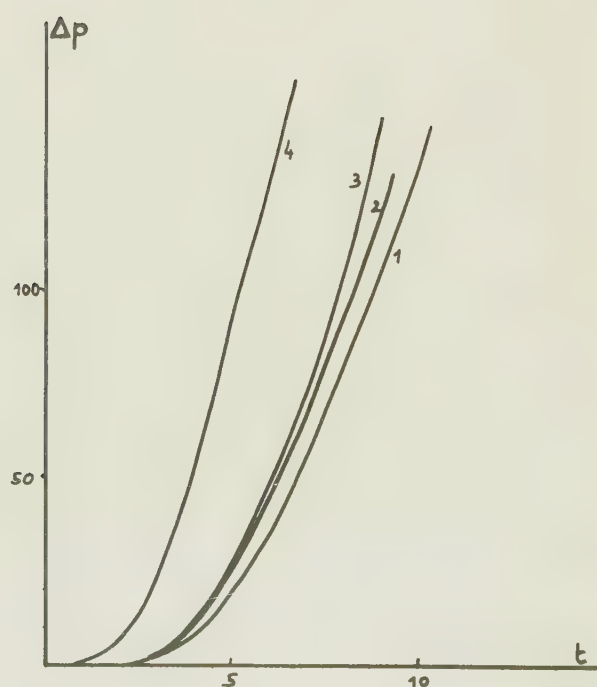


FIG. 9

Fig. 10

- 1 : témoin
- 2 : séjour de $15 \cdot 10^{-3}$ mm Hg durant 12 heures
pompage 3 heures
- 3 : $15 \cdot 10^{-3}$ mm eau durant 12 heures, pas de pompage
- 4 : 15 mm eau durant 12 heures, pompage 3 heures
Hg

Conditions : $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$

400 mm Hg

450 ° C

pyrex ; $S/V = 0,8 \text{ cm}^{-1}$

(il s'agit d'expériences faites à l'aide des vannes décrites en annexes. Le temps initial est alors malconnu, il faudrait tenir compte en fait d'un décalage de 30'' à 1').

en abscisses : temps en minutes

en ordonnées : Δp en mm phtalate de butyle

Fig. 11

- 1 : témoin
- 2 : 1 mm Hg eau, en même temps que le mélange réactionnel
- 3 : 15 mm Hg eau durant 12 heures
pompage 3 heures
- 4 : " pas de pompage

Conditions : $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$

400 mm Hg

500 ° C

pyrex ; $S/V = 2,4 \text{ cm}^{-1}$

en abscisses : temps en minutes

en ordonnées : Δp en mm phtalate de butyle

Fig. 12

Evolution dans le temps

- | | |
|---------------------------|------------|
| 1 : manipulation témoin | 28 janvier |
| 2 : " | 24 février |
| 3 : " | 1er mars |
| 4 : manipulation avec eau | 29 janvier |
| 5 : " | 20 mars |

Conditions : $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$

400 mm Hg

450 ° C

pyrex ; $S/V = 0,8 \text{ cm}^{-1}$

temps de séjour de l'eau : une nuit

temps de pompage : 3 heures

en abscisses : temps en minutes

en ordonnées : Δp en mm phtalate de butyle

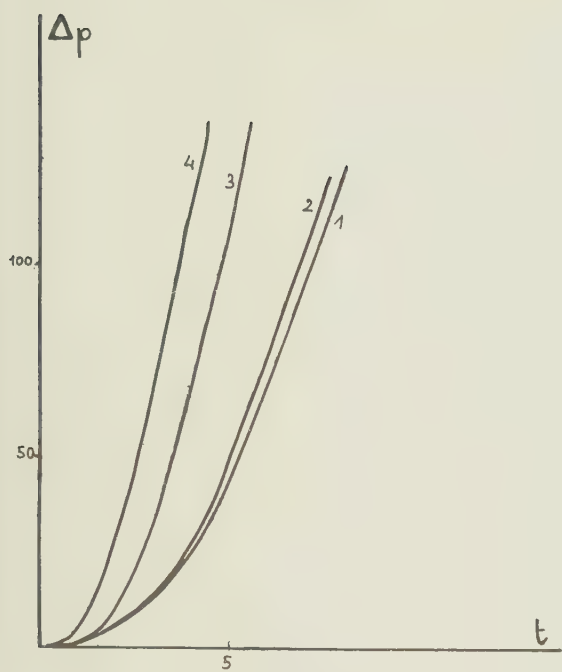


FIG. 10

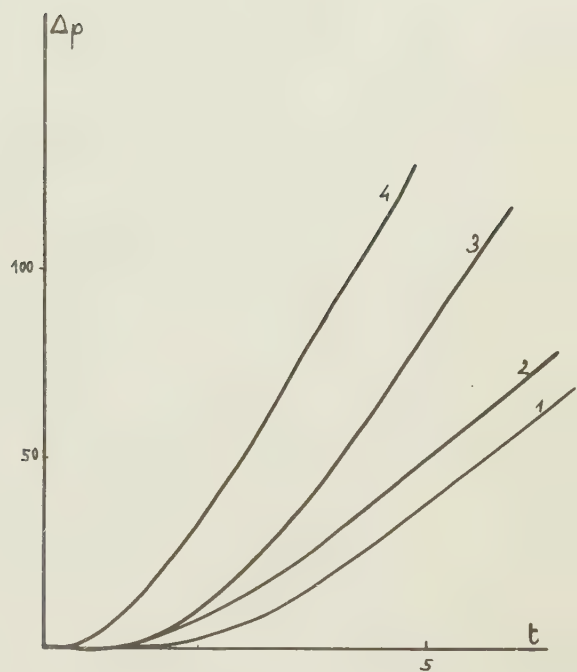


FIG. 11

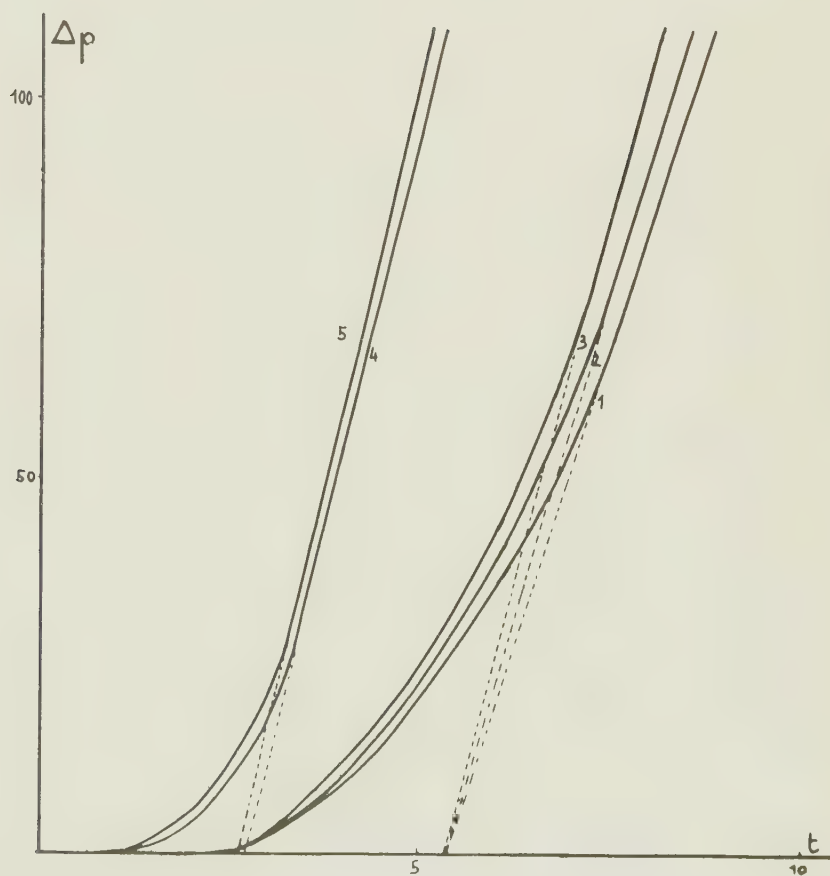


FIG. 12

Fig. 13

La période d'induction est plus affectée par un traitement à l'eau que la vitesse max.

$$\text{en abscisses : } A = \frac{(w_{\max})_1}{(w_{\max})_2}$$

$$\text{en ordonnées : } B = \frac{(t_o)_2}{(t_o)_1}$$

$(w_{\max})_2$ $(t_o)_2$ relatifs à une manipulation témoin

$(w_{\max})_1$ $(t_o)_1$ à une modification où un paramètre a été modifié

Pour les croix : température, pression, réacteur sont modifiés

" " ronds : traitement à l'eau

Fig. 14

Explication de la catalyse mutuelle

- 1 : témoin, en absence de HCHO, paroi à fort pouvoir de rupture
- 2 : témoin, en absence de HCHO, paroi à faible pouvoir de rupture
- 1' : en présence de HCHO, on tend à avoir la vitesse limite de 1
- 3 : en réalité, la vitesse commence par décroître, tend vers celle de 1' puis s'élève et tend vers la vitesse limite de 2 puisque la paroi évolue, son pouvoir de rupture diminuant.

Fig. 15

Variation de (HCHO) en fonction de S/V lorsque les ruptures sont supposées être dues aux radicaux OH

$$\text{en abscisses : } \frac{g_6}{2k'_2 (CH_4)_o} \quad (\text{p. III - 17})$$

$$\text{en ordonnées : } \frac{(HCHO)_{\max}}{(CH_4)_o}$$

$$OA = \frac{1}{2} \frac{k_5}{k'_5} \quad OB = \left(\frac{k_2 k_5}{k'_2 k'_5} \right)^{\frac{1}{2}}$$

I : point d'intersection avec la 1ère bissectrice

Fig. 16

Variation de (HCHO) en fonction de S/V lorsque les ruptures sont supposées être dues aux radicaux HO₂

$$\text{en abscisses : } \frac{g_7}{2k'_5 (CH_4)_o} \quad (\text{p. III - 22})$$

$$\text{en ordonnées : } \frac{(HCHO)_{\max}}{(CH_4)_o} \quad OB = \left(\frac{k_2 k_5}{k'_2 k'_5} \right)^{\frac{1}{2}}$$

I : point d'intersection avec la 1ère bissectrice

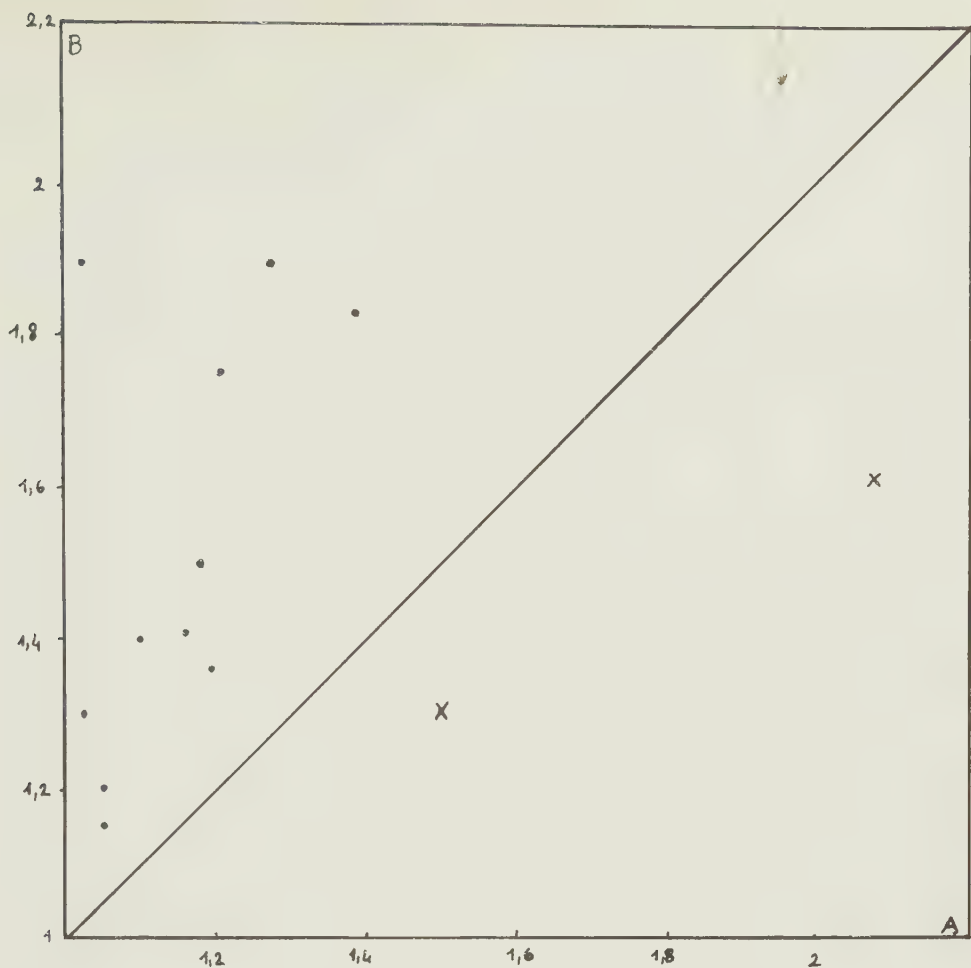


FIG.13

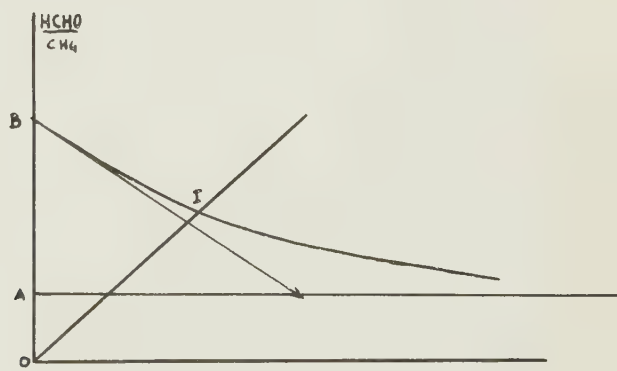


FIG.15

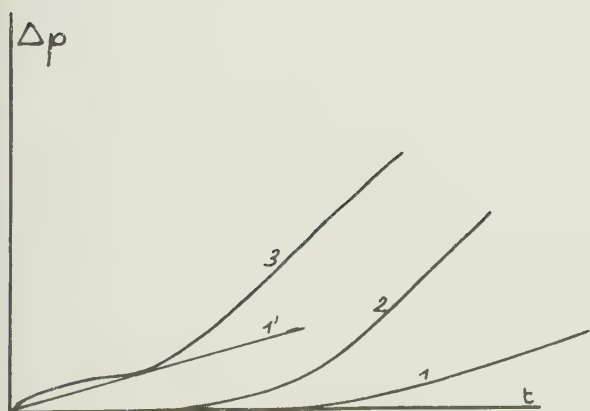


FIG.14

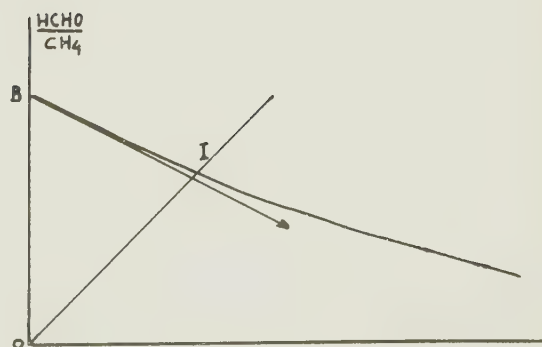


FIG.16

Fig. 17

Les différents types de courbes théoriques $\Delta p(t)$

- 1 : réacteur recouvert de PbO
- 2 : en pyrex recouvert de ClK
- 3 : en pyrex
- 4 : en pyrex, avec traitement à l'eau
- 5 : en pyrex traité à F H

La paroi devient de moins en moins réactive

Fig. 18

Construction géométrique permettant de déterminer α

(annexe I)

Fig. 19

Variations des courbes $\Delta p(t)$ avec le rapport S/V

1 : $S/V = 0,8 \text{ cm}^{-1}$

2 : $S/V = 2,4 \text{ cm}^{-1}$

Conditions : $2\text{CH}_4 + \text{O}_2$

400 mm Hg

475 °C

pyrex

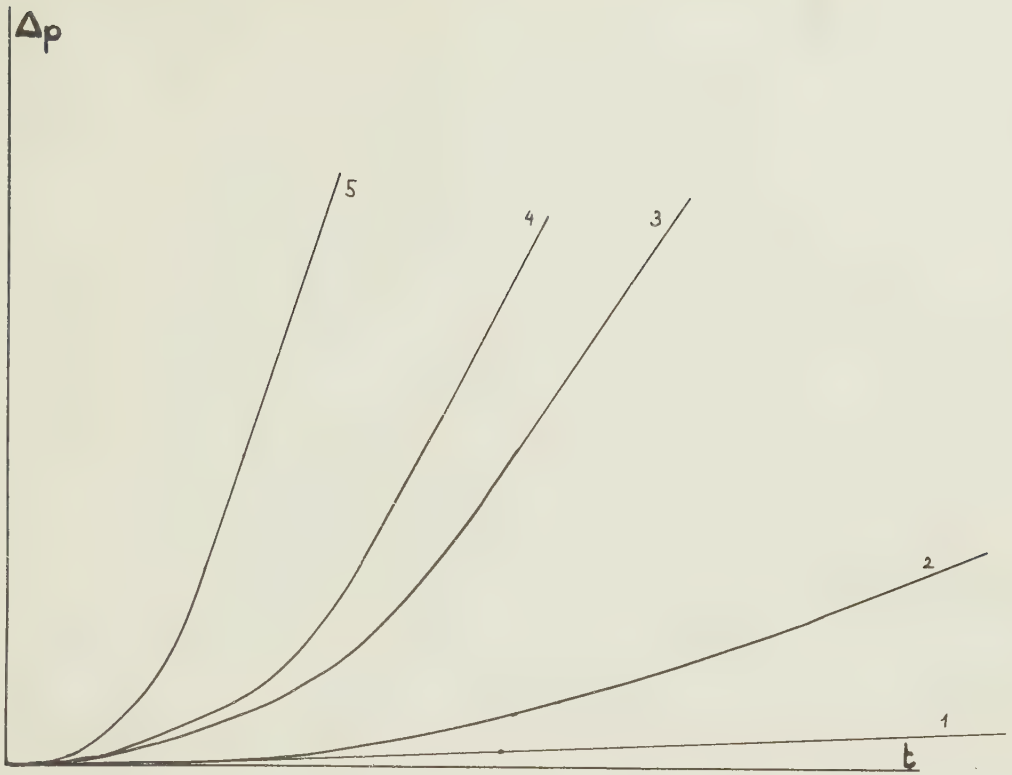


FIG. 17

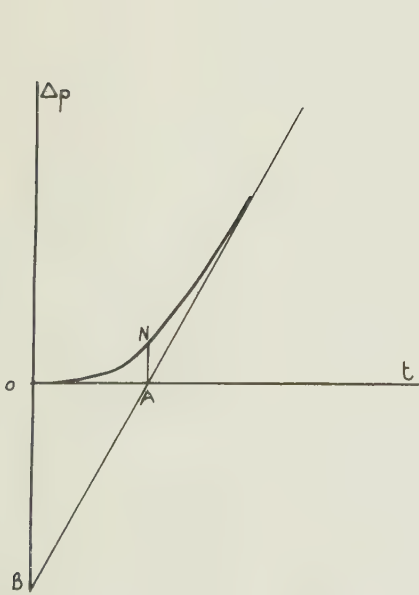


FIG. 18

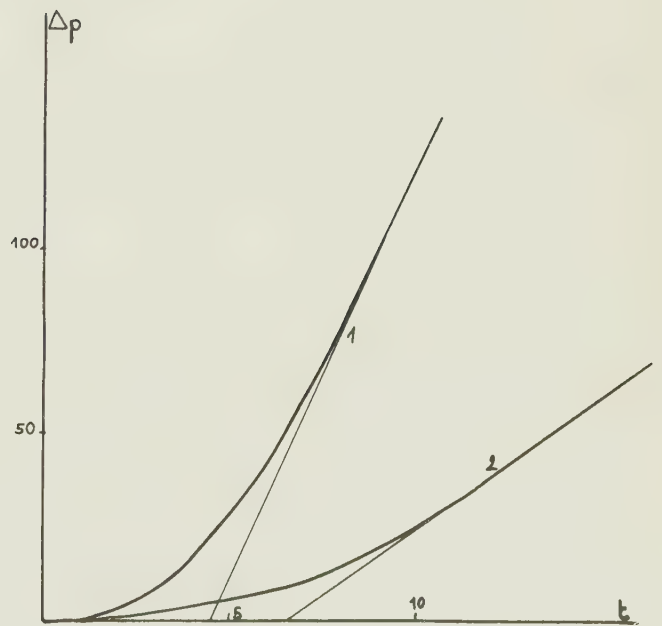


FIG. 19

Fig. 20

Types de courbes

$\Delta p(t)$

HCHO (t)

Selon Enikolopyan (expérimentalement et théoriquement)

Fig. 21

Types de courbes

$\Delta p(t)$

HCHO (t)

selon Bone et Gardner

Fig. 22

Types de courbes

$\Delta p(t)$

HCHO (t)

selon Egerton et Coll.

Fig. 23

Types de courbes

$\Delta p(t)$

HCHO (t)

selon Slotin et Style



FIG. 20



FIG 21



FIG. 22

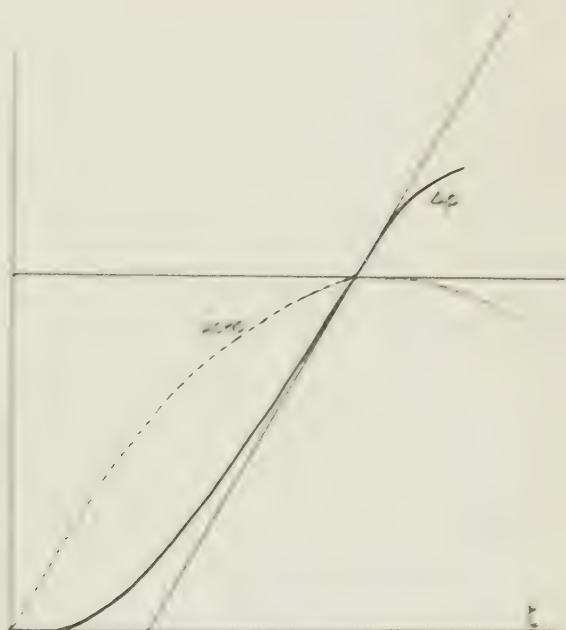
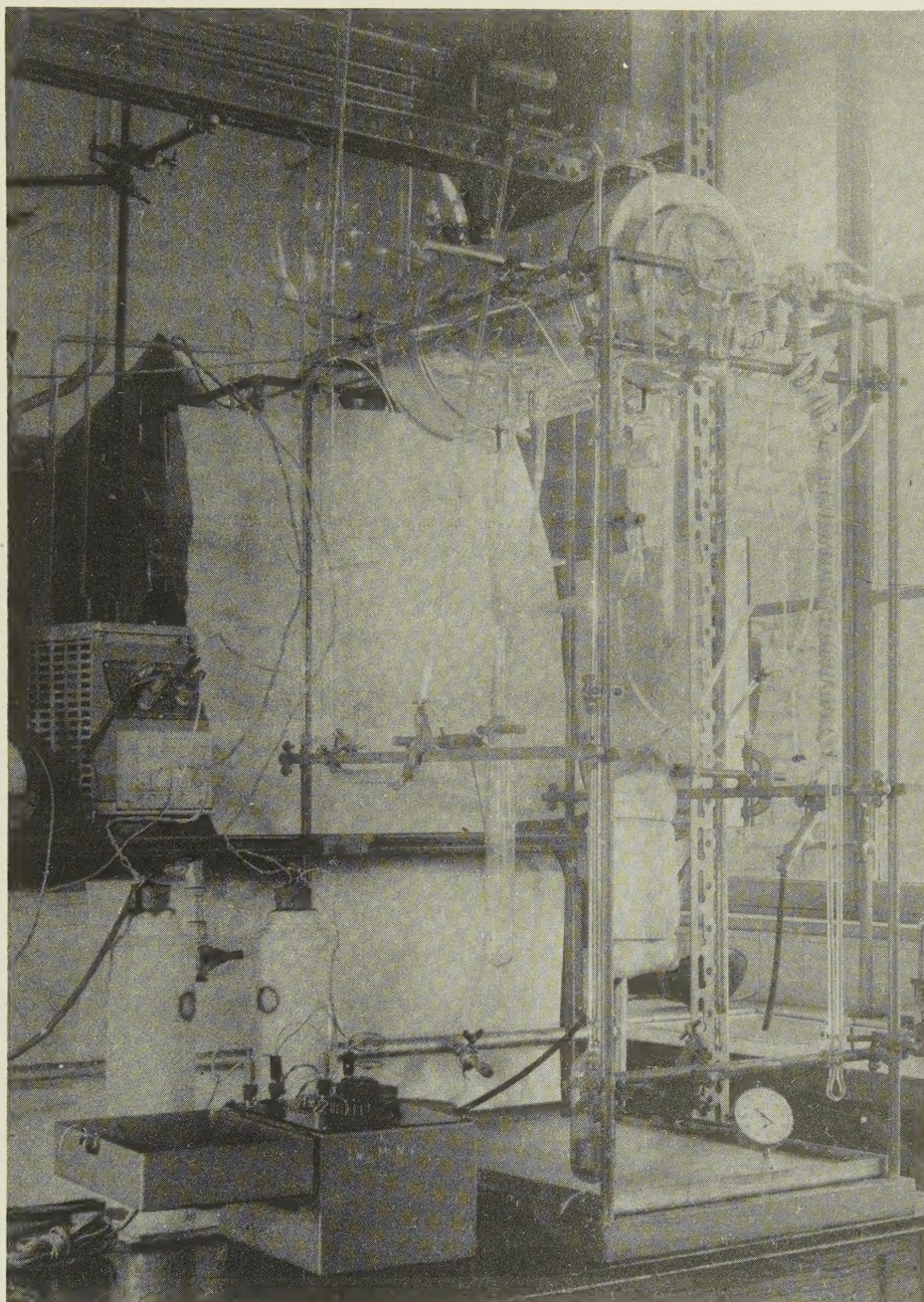


FIG. 23



UNITE DE REACTION ET DE MESURE

